BEITRÄGE ZUR KENNTNISS

DES

AZOPHENYLEN'S

UND DER

AZOBENZOËSÄURE.

Inaugural-Dissertation

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

AUGUST SCHEIDEL

AUS BERLIN.

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

FREIBURG I. B.

Universitäts-Buchdruckerei von Chr. Lehmann

1880

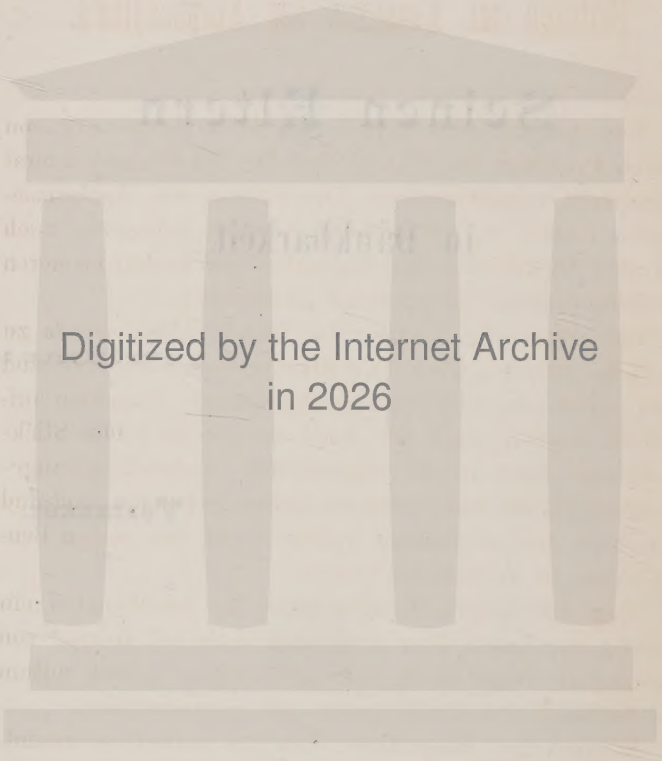
Seinen Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550803_0060

Beiträge zur Kenntniss des Azophenylen's.

Das Azophenylen $C_{12}H_8N_2$ wurde im Jahre 1871 von Herrn Professor Dr. Claus und Dr. Rasenack zuerst dargestellt durch trockene Destillation des Azobenzoësauren Kalk's mit Kalkhydrat, später gelang es auch bei der Destillation der Kalksalze der beiden isomeren Azobenzoësäuren Azophenylen zu erhalten.

Die empirische Formel des Azophenylens wurde zu $C_{12}H_8N_2$ gefunden, über seine Structurformel dagegen sind zwei vollständig von einander abweichende Ansichten aufgestellt worden; nach der einen werden die beiden Stickstoffatome nicht in der eigentlichen Azobindung angenommen, da sie untereinander einfach gebunden sind und mit ihren beiden anderen Valenzen mit den beiden Benzolkernen in Verbindung stehen.

Nach der andern Ansicht wäre das Azophenylen ein Körper, der einem dem Azobenzol ähnlichen Körper von geringerem Wasserstoffgehalt entspräche, in dem mithin die beiden Kerne direkt unter sich gebunden sind.

Mehrere hier ausgeführte Arbeiten hatten im wesentlichen den Zweck, näheren Aufschluss über die Structur des Körpers zu geben und gelangte man durch dieselben zu dem Resultat, dass das Azophenylen nicht zu den eigentlichen Azoverbindungen gezählt werden darf, sondern angenommen werden muss, dass die Bindung der Stickstoffatome unter sich eine einfache ist und die beiden

andern Valenzen eines jeden Atomes mit beiden Benzolkernen in Verbindung stehen.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Claus unternahm ich es, mehrere Versuche anzustellen, die theils bei früheren Arbeiten zu keinem Resultat geführt hatten, theils über das Verhalten dieses hoch interessanten Körpers neuen Aufschluss geben sollten.

Darstellung des Azophenylen's.

Das Azophenylen wurde von mir in derselben Weise, wie dies früher geschehen war, durch trockne Destillation des azobenzoësauren Kalk's dargestellt; um in den Besitz grösserer Mengen des Körpers zu gelangen, verwandte ich zur Darstellung der Azobenzoësäure sogenannte rohe Nitrobenzoësäure, die von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen, neben dem grössten Theil Metanitrobenzoësäure etwas Orthosäure enthielt und durch Spuren der gelben Produkte verunreinigt war, die immer beim Nitriren der Benzöesäure aufzutreten pflegen; diese Säure erwies sich als für meine Zwecke vollständig brauchbar und wurde nach der öfters beschriebenen Weise mit Natriumamalgam in die Azobenzoësäure übergeführt und deren Kalksalz mit Aetzkalk der trocknen Destillation unterworfen. Die früheren Destillationsmethoden hatten alle mehr oder weniger schlechte Ausbeute gegeben, und ich wandte daher, statt der zuletzt stets benützten kleinen Glasretörtchen, flache Kupferretorten an, die aus zwei flachen Schaalen bestehen, deren obere den Retortenhals trägt und welche durch 2 eiserne Ringe mit Schrauben luftdicht aufeinander gepresst werden. Die ganze Retorte wird in einen Mantel aus Eisenblech gesetzt, der es ermöglicht mit einer relativ kleinen Flamme die Retorte genügend und dabei gleichmässig zu erwärmen.

Diese Einrichtung hatte wesentlichen Erfolg, vor allem wurde die Ausbeute eine grössere, da jetzt nicht mehr wie früher ein grosser Theil des Azophenylen's beim Durchstreichen der oberen glühenden Schicht des Kalksalzes zersetzt wurde: auch konnte mit den angegebenen Retorten bedeutend schneller gearbeitet werden, da ihre

Grösse eine Beschickung mit 120 Gr. des Kalksalzes erlauben, während die angeführten Glasretörtchen nur eine solche mit 30 Gr. gestatteten.

Diese oben beschriebenen Retorten wurden seither im hiesigen Laboratorium vielfach zu trocknen Destillationen verwandt und haben sich hierbei durchaus bewährt.

Die bei der trocknen Destillation erhaltenen Produkte, das sogenannte Rohazophenylen wurde nach der früheren Methode weiter behandelt, d. h. in ammoniakalischem Alkohol gelöst und das Azophenylen mit Schwefelwasserstoff als Hydrazophenylen gefällt; aus welchem durch Sublimation das Azophenylen gewonnen wurde.

Um diese stets mit Verlusten verbundene Sublimation zu vermeiden, versuchte ich das Hydrazophenylen durch Kochen mit Wasser zu zerlegen; zu diesem Zwecke kochte ich dasselbe am Rückflusskühler 48 Stunden lang mit Wasser und versuchte dann durch Aether das eventuell entstandene Azophenylen auszuziehen, ich erhielt hierbei jedoch nur Spuren desselben, woraus hervorgeht, dass der Wasserstoff sich nicht so leicht von dem Stickstoff loslöst, wie man bisher geneigt war anzunehmen; ich musste also, da dieser Versuch nicht zum Ziele geführt hatte, zu dem früheren schon von Claus und Rasenack angegebenen Sublimationsverfahren zurückkehren, nachdem auch der Versuch, die Sublimation des Hydrazophenylens im luftverdünnten Raume vorzunehmen, wieder Hydrazophenylen, also nicht das gewünschte Resultat gegeben hatte.

Verhalten des salzsauren Azophenylen-Platinchlorids zu Wasser.

Nach den Versuchen von Claus und Heusinger von Waldegg entsteht beim Zusatz von Platinchlorid zu einer salzsauren Lösung von Azophenylen ein Doppelsalz, für das sie die Formel $(C_{12}H_8N_2HCl)_2 + PtCl_4$ feststellten; Dr. Heusinger erwähnt in seiner Inaugural-Dissertation 1875 der Zersetzbarkeit dieses Doppelsalzes durch Wasser und auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. Claus unternahm ich es, zu untersuchen, unter welchen Umständen und bis zu welchem Grade diese Zersetzung vor sich geht.

Zu diesem Zwecke stellte ich mir das Doppelsalz nach der angegebenen Methode dar: schon beim Auswaschen des entstandenen Niederschlags bemerkte ich eine Zersetzung, indem die oberen Schichten des vorher dunkler gefärbten Körpers heller wurden, die ablaufende Flüssigkeit behielt ihre saure Reaction bei, so dass ich, um diese vorzeitige Zersetzung zu verhindern, eine neue Portion mit Alcohol auswusch; nach dem vollständigen Auswaschen wurde das Doppelsalz mit Wasser gekocht: hierbei schien ein Theil der Substanz ungelöst zu bleiben, während ein anderer mit gelber Farbe in Lösung ging und auch bei langandauerndem Kochen blieb ein Theil ungelöst, der von der Flüssigkeit getrennt alle Eigenschaften und den Schmelzpunkt des Azophenylen's zeigte. Die Lösung schied beim Erkalten gelbe Krystallnadeln aus, die ebenfalls als Azophenylen sich herausstellten. Hieraus schien hervorzugehen, dass das Doppelsalz durch Kochen mit Wasser vollständig zerlegt worden sei und es konnte demnach die Lösung nur Platinchlorid und freie Salzsäure enthalten; ich fällte daher mit Schwefelwasserstoff, wobei

ich, wie zu erwarten stand, einen Niederschlag von Schwefelplatin erhielt, nach dessen Filtration das Filtrat beim Verdunsten keinen Rückstand liess, es war dadurch also bewiesen, dass das salzsaure Azophenylen-Platinchlorid durch Kochen mit Wasser vollständig in seine Componenten: Azophenylen, Salzsäure und Platinchlorid zerlegt worden war; dasselbe trat ein beim Erhitzen des Doppelsalzes im eingeschmolzenen Rohre mit Wasser auf 120° C., auch hier war die Zersetzung nach zweistündigem Erhitzen eine vollständige.

Darstellung der Azophenylensulfonsäure.

Im Jahre 1873 versuchte Ruckert die Darstellung der Azophenylensulfonsäure, indem er Azophenylen mit conc. Schwefelsäure behandelte, hierbei löste sich das Azophenylen mit dunkelrother Farbe auf, fiel aber beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wieder unzersetzt aus; ich wiederholte die früher angestellten Versuche, und schmolz zuerst Azophenylen mit Nordhauser Vitriolöl ein und erhitzte auf 180—200° C. 10 Stunden lang; nach dem Verdünnen der dunkelrothen Lösung mit viel Wasser fiel Azophenylen in langen Nadeln aus, die Lösung wurde mit Aetzbaryt übersättigt, in die Lösung, die den ausgeschiedenen schwefelsauren Baryt suspendirt enthielt, Kohlensäure eingeleitet zur Fällung des überschüssigen Baryts; Nach dem Abfiltriren des Gemenges von schwefelsaurem und kohlensaurem Baryt ergab die Lösung beim Eindampfen keinen Rückstand, eine Sulfonsäure, deren Barytsalz hätte zurückbleiben müssen, war also nicht entstanden.

Da dieser Versuch nicht zum Ziel geführt hatte, versuchte ich die Sulfonirung des Azophenylen's durch Einschmelzen desselben mit Schwefelsäureanhydrid herbeizuführen. Zu dem Behufe destillirte ich rauchende Schwefelsäure und benutzte ein Einschmelzrohr, welches in einer Kältemischung stand als Vorlage, um das überdestillirte Anhydrid aufzunehmen, zu demselben brachte ich Azophenylen und erhitzte die zugeschmolzene Röhre auf 100° C. im Wasserbad. Nach dem Erkalten waren in der Röhre zwei Schichten zu unterscheiden, eine untere von dunkelrother Farbe und syrupartiger Consistenz, und eine obere farblose, leicht bewegliche; Nach dem Oeffnen

der Röhre, in der kein Druck zu sein schien, liess sich die obere Schicht, also die leichtbewegliche Flüssigkeit, abgiessen, sie bestand lediglich aus geschmolzenem Schwefelsäureanhydrid, welches an der Luft bald in die hydratische Säure überging. Die syrupartige Masse, die die untere Schicht bildete, wurde vorsichtig mit viel Wasser vermischt, wobei sich geringe Mengen von Azophenylen ausschieden, die von der grünlich gefärbten Lösung getrennt wurden; diese wurde wieder, wie oben angegeben, mit Aetzbaryt übersättigt und dann mit Kohlensäure behandelt zur Entfernung des überschüssigen Baryts. Nach dem Abfiltriren der Niederschläge wurde die Lösung eingedampft und schieden sich hierbei noch Spuren von kohlensaurem Baryt aus, der durch Vermittlung von freier Kohlensäure gelöst worden war: Nach deren Abscheidung stellte die Lösung eine grünlichgelbe Flüssigkeit dar, aus der sich schon beim Erkalten und noch mehr bei weiterem Eindunsten gelbe Krystallkrusten absetzten, die nur azophenylensulfonsaurer Baryt sein konnten; Sie wurden mehrfach aus Wasser umkrystallisirt und im Exsiccator getrocknet.

Azophenylendisulfonsaurer Baryt.

Die oben beschriebene lufttrockne Substanz wurde analysirt und dabei ergab die bei 200° C. ausgeführte Wasserbestimmung einen Wassergehalt von 6,79% Krystallwasser, entsprechend 2 Mol.

0,8063 Gr. Substanz verloren bei 200° C. 0,0547 Gr. H_2O entsprechend 6,79% H_2O.

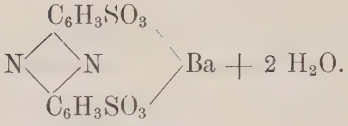
Gefunden:	Berechnet für 2 Mol.:
6,79%	7,04%

Die bei 200° C. getrocknete, das heisst vom Krystallwasser befreite, Substanz wurde direct zur Barytbestimmung verwandt, sie wurde zuerst über der Lampe, dann über dem Gebläse geglüht, bis sie vollständig weiss war, dann mit Schwefelsäure befeuchtet und schwach geglüht: der auf diese Weise erhaltene schwefelsaure Baryt wurde gewogen, und es ergab die so ausgeführte Analyse folgende Werthe:

0,3051 Gr. bis zum const. Gew. getrocknete Substanz ergab 0,1495 Gr. $BaSO_4$ entsprechend 28,811% Ba.

Gefunden:	Berechnet für azoph.-disulf. Baryt:
28,811% Ba	28,85% Ba

wonach also hier der azophenylendisulfonsaure Baryt mit 2 Mol. Krystallwasser vorliegt:



Zur Darstellung grösserer Mengen des Salzes schmolz ich Azophenylen mit, von Kahlbaum bezogenem, Schwefelsäureanhydrid ein, um die Unannehmlichkeiten des Destillirens der rauchenden Schwefelsäure zu umgehen.

Versuche, die Sulfonsäure durch Einschmelzen von Azophenylen mit sog. crystall. Schwefelsäure darzustellen, führten zu keinem Resultat, da beim Verdünnen der dunkelrothen Lösung mit Wasser alles Azophenylen wieder unzersetzt ausfiel.

Der azophenylendisulfonsaure Baryt stellt wie schon erwähnt hellgelbe Krystallkrusten dar, die nach dem Verlust des Krystallwassers eine dunklere Farbe annehmen. Das Salz ist sehr beständig, da bei 270° C. noch keine Zersetzung eintritt, bei höherem Erhitzen zersetzt es sich, Azophenylen sublimirt weg, während schwefelsaurer Baryt mit etwas Schwefelbarium zurückbleibt. Das Salz löst sich ziemlich schwierig in Wasser und scheidet sich hieraus beim Verdunsten nie deutlich krystallisirt, sondern immer in undeutlichen krystall. Krusten, ab.

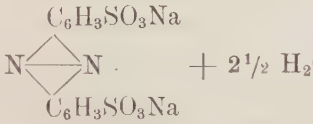
Azophenylendisulfonsaures Natron.

Das azophenylendisulfonsaure Natron wurde dargestellt durch Brechen des Barytsalzes mit kohlensaurem Natron; zu diesem Zweck wurde eine verdünnte Lösung des Barytsalzes mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron titrirt, nach dem Abscheiden des kohlensauren Baryts setzte die hellgelb gefärbte Lösung beim Einengen hellgelbe Krystallkrusten ab, die im Aeusseren denen des azophenylensulfonsauren Baryts gleichen. Die Wasserbestimmung ergab bei 175° C. folgendes Resultat:

0,3603 Gr. lufttrockne Substanz verloren 0,0378 Gr. H_2O, entsprechend 10,49% H_2O = $2^1/_2$ Mol. aq.

Gefunden:	Berechnet für $2^1/_2$ Mol.
10,49%	10,48%

In seinen Eigenschaften gleicht das azophenylendisulfonsaure Natron vollständig dem azophenylendisulfonsauren Baryt, ist etwas leichter löslich in Wasser, wie dieser, dagegen ebenfalls unlöslich in Alkohol und Aether, voraussichtlich kommt ihm die Formel zu:

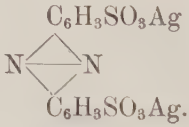


Azophenylendisulfonsaures Silberoxyd.

Das azophenylendisulfonsaure Silberoxyd wurde nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt:

1) Durch Brechen des disulfonsauren Baryt's mit kohlensaurem Silberoxyd, analog der Darstellung des Natronsalzes.
2) Durch Brechen des disulfonsauren Baryt's mit einer Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd.

Das nach diesen Methoden dargestellte Salz stellt grünlich gelbe Krystallblättchen dar, die in Wasser leicht löslich, in Alkohol und Aether dagegen unlöslich sind. Die weitere Untersuchung der Constitution des Salzes konnte wegen Mangel an Material nicht unternommen werden, doch ist solche voraussichtlich



Versuche zur Darstellung des Azophenylensulfonchlorids.

Bei dem Versuche, das Chlorid der Azophenylensulfonsäure darzustellen, verwandte ich azophenylendisulfonsauren Baryt, der bei 200° C. zur Entfernung des Krystallwasser's getrocknet war. Derselbe war nach der oben beschriebenen Methode dargestellt und wurde, da mir nur geringe Mengen zu Gebot standen, mit Phosphorpentachlorid eingeschmolzen, da nur auf diese Weise ein Substanzverlust, wie er beim Erhitzen des sulfonsauren Salzes mit Phosphorpentachlorid in einer Schaale über freier Flamme wahrscheinlich war, vermieden werden konnte. Das Rohr mit dem Gemisch des Salzes und Phosphorpentachlorid wurde zuerst im Wasserbad auf 100° C. erhitzt, hierbei war eine Reaction nicht zu erhalten, dagegen fand eine solche bei mehrstündigem Erhitzen auf 150° C. statt.

Nach dem Erkalten der Röhre waren in derselben gelbe Krystalle zu bemerken, die leicht als Phosphorpentachlorid erkannt wurden, und die sich wesentlich von grünlich gelben Nädelchen unterschieden, die zunächst rein zu erhalten waren.

Zu diesem Zweck behandelte ich zuerst die ganze Masse zur Zersetzung des überschüssigen Phosphorpentachlorids mit Wasser, indem ich zugleich Aether zusetzte, um das ev. gebildete Sulfonchlorid aufzunehmen, und so der Einwirkung des Wassers so schnell wie möglich zu entziehen. Ich erhielt auf diese Weise eine gelbe ätherische Lösung, die beim Verdunsten braungelbe Krusten von krystallinischer Beschaffenheit absetzte. Da auch ein mehrmaliges Umkrystallisiren derselben aus Aether ein reines

Produkt nicht ergab, versuchte ich die Reinigung mit Alkohol, doch auch hier kam ich nicht zum Ziele und versetzte desshalb die alkoholische Lösung mit Wasser, bis sich eine Trübung zeigte, die beim Erhitzen wieder verschwand. Beim Erkalten schied sich nun ein schön gelb gefärbter Körper aus, welcher aus Alkohol umkrystallisirt gelbe Nadeln lieferte und von mir naturgemäss für das gesuchte Azophenylensulfonchlorid gehalten wurde. Eine angestellte Prüfung auf Schwefel hatte jedoch keinen Erfolg und so musste daraus der Schluss gezogen werden, dass durch Behandeln des azophenylendisulfonsauren Baryts mit Phosphorpentachlorid nicht, wie erwartet, nur Chlor für Hydroxyl eingetreten war, sondern dass vielmehr tiefergreifende Einwirkungen stattgefunden haben mussten, die die vollständige Eliminirung der Sulfongruppe zur Folge hatten. Qualitative Prüfungen auf Chlor gaben natürlich starke Reactionen. Da es sich nun darum handelte, grössere Mengen des Körpers darzustellen, die zur Feststellung seiner Constitution dienen sollten, so verfuhr ich zuerst nach der oben angegebenen Methode mit der Abänderung, dass ich die beschriebenen braunen Krystallkrusten, wie sich solche beim Verdunsten des ätherischen Auszugs ergaben, in Alkohol löste und direct den gelben Körper aus dieser Lösung mit Wasser fällte: durch einfaches Umkrystallisiren konnte er dann leicht gereinigt werden. Im Laufe der Untersuchung hatte ich gesehen, dass der Körper durch Wasser nicht, oder wenigstens nicht so leicht zersetzt wird und ich modificirte das Verfahren daher später dahin, dass ich den Inhalt der Röhren einfach mit Wasser behandelte, und von dem gebliebenen Rückstand abfiltrirte; durch einfaches Auswaschen mit Wasser erhielt ich dann das gelbe Product rein, welches nach dem Umkrystallisiren aus Aether über Schwefelsäure getrocknet und analysirt wurde.

Zur Chlorbestimmung wurde die Substanz mit Aetz-

kalk gemischt und geglüht: Die Analysen ergaben folgende Resultate:

Analyse 1.

0,2840 Gr. Substanz gaben 0,4778 Gr. AgCl, entsprechend 41,61% Cl.

Analyse 2.

0,1664 Gr. Substanz gaben 0,2806 Gr. AgCl, entsprechend 41,71% Cl.

Die Elementaranalyse ergab für Kohlenstoff, auf dessen Bestimmung allein Rücksicht genommen wurde: 47,39%; bei Anwendung von 0,2530 Gr. Substanz wurden erhalten 0,4397 Gr. CO_2, entsprechend einem Gehalt von 0,1199 Gr. C = 47,39% C.

Diese Zahlen führen zu dem Schluss, dass ein Gemenge von Trichlorazophenylen und Tetrachlorazophenylen vorliegt, denn:

Gefunden:
C = 47,39%
Cl = 41,66%

Berechnet für $C_{12}N_2H_5Cl_3$:	Berechnet für $C_{12}N_2H_4Cl_4$:
C = 50,8%	C = 44,64%
Cl = 37,6%	Cl = 44,60%

Es sind also bei der Einwirkung des Phosphorpentachlorid's die beiden Sulfongruppen in Form von schwefliger Säure eliminirt worden und an ihre Stelle zwei Chloratome getreten, während gleichzeitig die Substitution von **1** resp. **2** Wasserstoffatomen durch Chlor erfolgt ist.

Weitere Untersuchungen des von mir erhaltenen Körpers zeigten seine grosse Beständigkeit: Der Körper schmilzt unter Sublimation auf dem Platinblech und das

Sublimat besteht aus grünlich gelben Nadeln, die wahrscheinlich das reine Azophenylentetrachlorid sind; Wegen der geringen Ausbeute bei der Sublimation konnten sie leider nicht weiter von mir untersucht werden, doch wurde festgestellt, dass sie eben so, wie das gelbe Product sich in Alkohol und Aether leicht lösen und sich aus dem Lösungsmittel in Nadeln abscheiden, dagegen in Wasser wie jenes gänzlich unlöslich sind.

Versuche zur Darstellung des Azophenylenketons.

Bekanntlich entstehen bei der trocknen Destillation der Calciumsalze organischer Säuren Körper, die Acetone oder Ketone genannt werden; sie enthalten die zweiwerthige Atomgruppe CO, welche zwei Alkylreste verankert.

Bei der trocknen Destillation des azobenzoësauren Kalks entsteht bekanntermeise Azophenylen und so versuchte ich, das Azophenylenketon durch trockne Destillation des neutralen azobenzoësauren Kupferoxyds darzustellen. Zu diesem Zweck fällte ich azobenzoësaure Natronlösung, wie solche durch Reduction des metanitrobenzoësauren Kalks mit Natriumamalgam erhalten wird, mit HCl, filtrirte die gefällte hellgelbe Azobenzoësäure ab und löste sie nach dem Auswaschen, was bei der gallertigen Beschaffenheit der frisch gefällten Säure schwierig ist, in Ammoniak; diese ammoniakalische Lösung wurde zur Entfernung des überschüssigen Ammoniaks erwärmt, nach dessen Entfernung von der geringen Menge ausgefallener Säure abfiltrirt und die vollständig neutrale Lösung mit Kupfervitriol gefällt: Das ausgefallene azobenzoësaure Kupferoxyd wurde abgepresst und ausgewaschen, dann scharf getrocknet und der trocknen Destillation unterworfen. In die Vorlage gelangte bei der Destillation, die in der früher beschriebenen Kupferretorte vorgenommen wurde, eine mit gelben Krystallnadeln durchsetzte braune theerartige Masse; Und als diese mit Wasserdämpfen destillirt wurde, gingen nur lange gelbe Nadeln über, welche den Schmelzpunkt und die Eigenschaften des Azophenylen's zeigten.

Die trockne Destillation des basischen azobenzoësauren Kupferoxyds ergibt, wie bekannt, Azobenzol.

Da die trockne Destillation des neutralen azobenzoësauren Kupferoxyds nicht zum Ziele geführt hatte, mischte ich scharf getrockneten Aetzkalk mit trockner Azobenzoësäure und erhitzte das Gemenge in einer Röhre im Verbrennungsofen; auch hierbei erhielt ich eine braune, theerartige Masse, die, mit Wasserdämpfen destillirt, gelbe Krystallnadeln absetzte, welche leicht als Azophenylen erkannt wurden.

Es lag nun noch die Möglichkeit vor, dass das Keton, wenn es entstanden, durch die Wasserdämpfe zerstört und auf diese Weise Azophenylen regenerirt worden sein konnte; bei Wiederholung des Versuchs vermied ich deshalb die Destillation mit Wasserdämpfen und behandelte das Product der trocknen Destillation in der Kälte mit Alkohol; die erhaltene braune Lösung wurde zur Aufnahme des braunen Farbstoffs mit Thierkohle in der Kälte geschüttelt und ergab nach der Entfärbung beim Verdunsten ebenfalls wieder Krystalle von Azophenylen.

Azobenzoësäure mit Zinkstaub gemischt und der trocknen Destillation unterworfen ergab ebenfalls theerartige Producte, die in Aether gelöst, beim Verdunsten des Lösungsmittels Azophenylen gaben.

Aus der oben angeführten Versuchsreihe scheint hervorzugehen, dass bei der trocknen Destillation der azobenzoësauren Salze fast stets Azophenylen resultirt, die Bildung des Ketons ist dadurch nicht ausgeschlossen, jedoch scheint sich dasselbe alsbald wieder zu zersetzen.

Beiträge zur Kenntniss der Azobenzoësäure.

Wie im Vorhergehenden beschrieben und aus früheren, im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeiten bekannt ist, liefert der azobenzoësaure Kalk bei der Destillation Azophenylen. Auf Veranlassung des Herrn Professor Claus unternahm ich es, die Producte zu untersuchen, die sich bei der Destillation resp. Sublimation der Azobenzoësäure selbst bilden; ich nahm damit Versuche wieder auf, die von Claus und Lotz im Jahre 1874 begonnen, aber wegen der schlechten Ausbeute nicht weiter fortgesetzt wurden. Lotz erwähnt in seiner Inaug.-Dissert.: „Beiträge zur Kenntniss der Azobenzoësäure“ eines Sublimats der Azobenzoësäure mit folgenden Worten:

Die Azobenzoësäure ist durch eine sehr grosse Beständigkeit ausgezeichnet: Im Oelbad kann sie bis auf 270° C. erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden und ohne zu schmelzen. Erst wenn sie in einem trocknen Röhrchen der Hitze der freien Flamme ausgesetzt wird, tritt Zersetzung ein. Indem sie zum Theil flüssig wird erfolgt Verkohlung, zugleich entwickelt sich ein deutlicher Geruch nach Benzol, es bilden sich gelbe Dämpfe und eine äusserst geringe Menge eines reinen festen gelben Sublimats setzt sich an den kalten Stellen der Röhrenwandung an.“

Ich fand diese Angaben durchweg bestätigt und nahm die von Lotz nicht fortgesetzte Untersuchung des Sublimats auf.

Vor Allem musste ich zu diesem Zweck in den Besitz grösserer Mengen von Azobenzoësäure kommen und hierzu verfuhr ich nach der früher bei der Darstellung des Azophenylens erwähnten Methode. Um jedoch die Sublimationsproducte einer reinen Azobenzoësäure mit denen vergleichen zu können, die sich beim Erhitzen der durch Anwendung der sog. rohen Nitrobenzoësäure erhaltenen weniger reinen Azobenzoësäure bilden, stellte ich zuerst vollständig reine Azobenzoësäure durch Reduction der von Kahlbaum bezogenen chem. reinen Metanitrobenzoësäure vom Schmelzpunkt 141° C. dar, dieselbe zeigt eine gelblich weisse Farbe, während die unreine eine graue hat; beide geben jedoch dasselbe Sublimat und ich verwandte desshalb die unreine Azobenzoësäure zur Darstellung grösserer Mengen des Sublimats.

Ich versuchte nun grössere Mengen des erwähnten Sublimats nach der von Lotz angegebenen Methode darzustellen, kam jedoch sehr schnell von derselben zurück, weil diese Art der Sublimation nur eine verschwindend kleine Ausbeute gab, und auch der Versuch, die Sublimation in einer Verbrennungsröhre vorzunehmen, liess mich nicht zu dem erwünschten Resultat gelangen, ebenso wenig wie die bei Darstellung des Azophenylens angewandte Methode.

Ich benutzte daher zuletzt eine Porzellanschaale von ungefähr 15^{cm} Durchmesser, in deren Mitte ich etwa 0,5 Gr. der Azobenzöesäure brachte; die Schaale wurde mit einem Trichter überdeckt, der einen ziemlichen Theil derselben einschloss und die Stelle, auf welcher sich die Substanz befand, erhitzt. Es gelang mir so eine reichlichere Ausbeute des gelben Sublimationsproductes zu erhalten, wie bei allen vorhergehenden Versuchsarten; durch vorsichtiges langsames Erhitzen gelang es mir

die Ausbeute auf 15% der angewandten Azobenzoësäure zu bringen.

Das erhaltene gelbe Produkt zeigte einen durchaus amorphen Charakter, war im Oelbad bei 300° C. nicht schmelzbar, schmolz dagegen beim Erhitzen in einem Röhrchen theilweise unter anscheinender Zersetzung und Abscheidung eines gelben Sublimates, welches sich als dieselbe Substanz erwies, war in Wasser fast ganz unlöslich, in Aether selbst in der Wärme ziemlich schwierig, in Alkohol dagegen etwas leichter löslich. Letztere Eigenschaft wurde benutzt um die Substanz zu reinigen, was besonders wegen der bei der Sublimation mitgerissenen Kohletheilchen nöthig war.

Zu dem Zweck wurde sie mit Alkohol am Rückflusskühler gekocht und von den ungelöst gebliebenen Theilen getrennt; die alkoholische Lösung gab beim Verdunsten wieder diesselbe amorphe gelbe Masse.

Das gelbe Produkt ist in Alkalien ziemlich leicht löslich und beim Uebersättigen dieser alkalischen Lösung mit Salzsäure fällt ein weisslich gelber voluminöser Niederschlag, der sich als Azobenzoësäure herausstellte und der ebenso wie diese selbst in Aether fast unlöslich ist.

Es lag daher der Gedanke nahe, dass unter Wasserabspaltung beim Erhitzen der Azobenzoësäure das Anhydrid derselben entstanden sei. Um dies zu eruiren, wurde die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz bei 110° C. getrocknet und analysirt. Die Verbrennung wurde im offnen Rohr vorgenommen, und ergab folgendes Resultat:

Analyse 1.

0,2413 Gr. Substanz gaben 0,5604 Gr. CO_2, entsprechend einem Gehalt von 63,3% Kohlenstoff.

Auf die Bestimmung des Wasserstoffgehalts wurde wenig Gewicht gelegt, da das Resultat, weil stets zu

hoch, für die Zusammensetzung der Substanz bei dem geringen Unterschied des Wasserstoffgehalts der Azobenzoësäure und deren Anhydrid nicht Ausschlag gebend sein konnte.

Analyse 2.

0,2345 Gr. Substanz gaben 0,5439 Gr. CO_2 entsprechend 63,25% Kohlenstoff.

Der berechnete Kohlenstoffgehalt der Azobenzoësäure für die Formel

$$\begin{matrix} N—C_6H_4COOH \\ \| \\ N—C_6H_4COOH \end{matrix}$$

beträgt 62,22%, während das Anhydrid 66,66% enthält; meine Analysen weisen dagegen einen Kohlenstoffgehalt von 63,275% nach und es lässt sich daraus der Schluss ziehen, dass in dem Sublimationsprodukt der Azobenzoësäure, wenigstens nach dessen Umkrystallisiren, ein Gemenge der hydratischen Azobenzoësäure mit etwas Anhydrid vorliegt, welches durch Wasseraufnahme zu dem vorhanden gewesenen Anhydrid entstanden ist; ich untersuchte desshalb auch das Sublimat, wie solches direct bei der Sublimation entstanden war, fand jedoch auch hier einen Kohlenstoffgehalt von 63,62%.

0,2402 Gr. Substanz gaben 0,5604 Gr. CO_2, entsprechend einem Gehalt von 63,62% Kohlenstoff.

Die nach Dumas ausgeführten Stickstoffbestimmungen ergaben folgende Resultate:

Bei Anwendung von 0,413 Gr. Substanz erhielt ich 41,7^{cc} Stickstoff bei einer Temperatur von 19° C. und einem Barometerstand von 737^{mm}, wovon abzuziehen waren: eine Quecksilbersäule von 37,5^{mm} und eine Säule von Kalilauge von 299^{mm}, entsprechend einer Quecksilberhöhe

von 25^{mm}, somit bei einem Druck von 658,16^{mm}. Hieraus berechnet sich das Gewicht des Stickstoffs zu 0,04249 Gr., entsprechend 10,273%.

Eine zweite Analyse ergab für 0,2177 Gr. Substanz 26,7^{cc} Stickstoff bei einer Temperatur von 21° C. und einem Barometerstand von 740,5^{mm}, wovon abzuziehen waren die Höhe der Quecksilbersäule von 127^{mm} und die der Kalilaugensäule von 290^{mm}, entsprechend einem Quecksilberdruck von 24,1^{mm}. Daraus berechnet sich bei einem Druck von 589^{mm} das Gewicht des Stickstoffs zu 0,02336 Gr. = 10,770% Stickstoff.

Bei den Stickstoffbestimmungen war der sonst gewöhnliche Fehler von einigen Zehntel plus ausgeschlossen, da vor der Verbrennung zur Verdrängung der Luft 2 Stunden lang Kohlensäure durch das Verbrennungsrohr geleitet worden war.

Der Stickstoffgehalt der Azobenzoësäure beträgt 10,37%, der des Anhydrids müsste dagegen 11,1% ausmachen, nach meinen Analysen, d. h. deren Mittel, beträgt der Stickstoffgehalt des Sublimates der Azobenzoësäure 10,486% und entspräche somit ebenso wie der Kohlenstoffgehalt einem Körper, der aus einem Gemenge der hydratischen Säure mit etwas Anhydrid besteht.

Versuche zur Darstellung des Azobenzoësäurechlorids.

Im Anschlusse an die vorbeschriebenen Versuche über die Azobenzoësäure versuchte ich das Azobenzoësäurechlorid darzustellen, indem ich Phosphorpentachlorid auf Azobenzoësäure und deren Salze einwirken liess.

Zu diesem Zweck verwendete ich zuerst den azobenzoësauren Kalk, wie solcher beim Ausfällen der stark alkalischen azobenzoësauren Natronlösung mit Chlorcalcium mit ziemlich viel Aetzkalk gemischt erhalten wird. Die gefällte voluminöse Masse wurde, wie früher bereits beschrieben, abgepresst und nach dem Auswaschen scharf getrocknet. Die so erhaltene Substanz wurde in einer Schaale mit Phosphorpentachlorid zusammengerieben, es fand jedoch hierbei noch keine Reaction statt, ich erwärmte desshalb das Gemisch unter stetem Umrühren und erneuertem Zusatz von Phosphorpentachlorid Hierbei wurde die Masse nach einiger Zeit teigig und zuletzt dickflüssig, sie wurde so zur Trennung des event. gebildeten Azobenzoësäurechlorids von dem überschüssigen Phosphorpentachlorid und dessen Zersetzungsprodukten in Wasser gegossen; es blieb hierbei eine braune theerartige Masse ungelöst, die nach dem Abgiessen des Wassers mit Aether aufgenommen wurde, in welchem sie sich mit braunrother Farbe löste: Beim Verdunsten des Lösungsmittels blieb eine amorphe hellbraune Substanz zurück, die nur auf dem Platinblech schmolz unter theilweiser Zersetzung, Abscheidung von Kohle und Bildung eines Sublimates, von dem später ausführlich die Rede sein wird. Die Substanz war unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Alkohol und Aether. Nach meiner Ansicht musste sich beim Zusammenschmelzen des azobenzoësauren

Kalks mit Phosphorpentachlorid unter Austritt zweier Hydroxyle und Eintritt von zwei Chlor in die Säure das Azobenzoësäurechlorid gebildet haben; die Substanz ergab jedoch bei der qualitativen Prüfung keine Chlorreaction und ich schritt desshalb zur Elementaranalyse, um auf diese Weise die Constitution festzustellen.

Hierbei gaben 0,2145 Gr. Substanz 0,4888 Gr. CO_2, entsprechend einem Gehalt von 63,17% Kohlenstoff.

0,2448 Gr. Substanz gaben 0,5602 Gr. Kohlensäure, entsprechend einem Kohlenstoffgehalt von 62,5%.

Es lag demnach auch hier wieder, wie bei dem Sublimat der Azobenzoësäure ein Körper vor, der seinem Kohlenstoffgehalt nach zwischen der Azobenzoësäure und deren Anhydrid steht, und stellte ich den Stickstoffgehalt des Körpers fest, um zu erkennen, wie solcher sich zu dem der Azobenzoësäure verhielte.

0,5622 Gr. Substanz gaben bei 20° C. und einem Barometerstand von 738,6 m/m ein Volum von 52,1 cc Stickstoff, von dem Barometerstand waren abzuziehen: eine Quecksilbersäule von 21,5 m/m berechnet aus einer Kalilaugesäule von 258 m/m, woraus ein Barometerstand von 699,7 m/m resultirt, das Gewicht des Stickstoffs beträgt hiernach 0,05965 Gr. und entspricht einem Gehalt von 10,43%. Dieser Stickstoffgehalt entspricht vollständig dem des Sublimats der Azobenzoësäure, und es ist demnach beim Behandeln der Azobenzoësäure mit Phosphorpentachlorid auch eine anhydrische Azobenzoësäure entstanden.

Es muss demnach wohl angenommen werden, dass durch Eintreten eines Chloratom's in ein Molekül Azobenzoësäure und darauffolgendes Austreten desselben in Verbindung mit Wasserstoff als Salzsäure zuerst das Anhydrid der Azobenzoësäure entstanden war, welches nachher in eine andere Säure übergegangen war, die sich wieder der Azobenzoësäure nähert.

Und damit war nun die Vermuthung nahe gelegt, dass

die Bildung des Anhydrids resp. der anhydrischen Säure dadurch veranlasst worden sei, dass im Anfang der Reaction, wegen Mangels an vorhandenem Phosphorpentachlorid, sofort das Anhydrid der Azobenzöesäure entstanden war, auf welches dann weiter zugefügtes Phosphorpentachlorid nicht mehr reagirte.

Ich versuchte desshalb die Chlorirung der Azobenzoësäure dadurch vorzunehmen, dass ich nicht wie früher Phosphorpentachlorid auf Azobenzoësäure, sondern vielmehr gewissermassen Azobenzoësäure auf Phosphorpentachlorid einwirken liess, da eben anzunehmen war, dass wenn von Anfang der Reaction an immer Phosphorpentachlorid im Ueberschuss vorhanden wäre, die Anhydrisirung nicht, dagegen die Einführung von Chlor für zwei Hydroxyle, d. h. die Darstellung des Säurechlorids statthaben würde.

Zu diesem Behufe wurde zu dem in der Schaale befindlichen Phosphorpentachlorid, welches erwärmt wurde, unter stetem Umrühren in kleinen Portionen Azobenzoësäure eingetragen. Auch auf diese Weise fand ein Teigig- und nach und nach ein Dickflüssig-werden der Masse statt, und diesmal wurde dieselbe direkt in Aether gegossen und hierzu Wasser gegeben, damit das event. gebildete Chlorid mit Wasser gar nicht in Berührung käme. Auch hier ging ein Körper in den Aether, der beim Verdunsten desselben als amorphe braune Masse erhalten wurde, die ganz dieselben Eigenschaften, wie der auf die frühere Weise erhaltene Körper, zeigte, keine Chlorreaction gab, in Alkohol und Aether löslich, kurz mit demselben identisch war.

Der Körper löste sich in Alkalien mit brauner Farbe auf und es fiel aus dieser Lösung auf Zusatz von Säuren im Ueberschuss ein weisslichgelber voluminöser Niederschlag aus, der in Aether fast unlöslich war und als Azobenzoësäure erkannt wurde.

Aus diesen Versuchen geht nun hervor, dass die Azo-

benzoësäure sehr geneigt ist, anhydrische Verbindungen zu geben, die wahrscheinlich aus anfangs gebildetem Anhydrid durch Wasseraufnahme entstehen; es erübrigte mir nun noch das Produkt zu untersuchen, welches, wie erwähnt, beim Erhitzen des, beim Behandeln der Azobenzoësäure oder deren Salze mit Phosphorpentachlorid entstandenen, Körpers als Sublimat sich absetzt.

Um die zur Analyse nöthigen Mengen dieses Körpers zu erhalten, verfuhr ich nach derselben Methode, die sich als die einzig rentable zur Darstellung des Sublimats der Azobenzoësäure erwiesen hatte.

Ich erhitzte nämlich das bei der Behandlung der Azobenzoësäure mit Phosphorpentachlorid erhaltene Produkt in einer mit einem Trichter überdeckten Schaale, wobei sich, wie berichtet, auch hier ein Sublimat von gelblichrother Farbe um den kohligen Rückstand absetzte, welches möglichst von den mitgerissenen Kohlentheilchen befreit und zur vollständigen Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Aus dem Lösungsmittel schied sich die Substanz beim Verdunsten desselben wieder als gelbroth gefärbtes Pulver amorph ab.

Die angestellte Elementaranalyse ergab für

0,1733 Gr. Substanz 0,4249 Gr. Kohlensäure,

entsprechend einem Gehalt von

66,84% Kohlenstoff.

Demnach liegt hier in dem Sublimat der oben beschriebenen anhydrischen Azobenzoësäure das Anhydrid der Azobenzoësäure von der Formel

$$\begin{matrix} C_6H_4CO \\ C_6H_4CO \end{matrix} > O$$ vor.

Die nach der Dümas'schen Methode vorgenommene Stickstoffbestimmung ergab für 0,2605 Gr. Substanz $31{,}5^{ccm}$ Stickstoff bei einer Temperatur von 21° C. und einem Barometerstand von 739^{mm}, von dem die Höhe

einer Quecksilbersäule von 121^{mm} und die einer Kalilaugensäule von 266^{mm}, entsprechend einer Quecksilberhöhe von 22,1^{mm} abzuziehen war; es ergiebt sich hieraus ein Druck von 567,4^{mm} und eine Stickstoffmenge von 0,0272 4 Gr., entsprechend einem Gehalt von 10,47%.

Das beschriebene Anhydrid der Azobenzoësäure löst sich, wie bereits angegeben, in Alkohol und Aether, wenn auch ziemlich schwierig, von Alkalien wird dasselbe mit gelber Farbe aufgenommen. Beim Uebersättigen dieser Lösung mit Säuren fällt ein gelblich weisser Niederschlag aus, der leicht als Azobenzoësäure erkannt wurde.

Aus den oben angeführten Versuchen ergiebt sich nun, dass sowohl bei dem Versuch die Azobenzoësäure zu sublimiren, wie bei dem sie zu chloriren, anhydrische Säuren entstehen, die einen höheren Kohlenstoff- und Stickstoffgehalt wie die Azobenzoësäure haben, derselben jedoch näher stehen, wie dem Anhydrid derselben. Während bei der Sublimation des bei dem Chlorirungsversuche entstandenen Körpers das wirkliche Anhydrid der Azobenzoësäure entstanden ist, welches wie die beiden andern Körper beim Auflösen in Alkalien resp. darauffolgendes Ausfällen mit Säuren in Azobenzoësäure übergeht.

Schliesslich erübrigt mir noch die angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. A. Claus, sowie Herrn Hofrath Professor Dr. L. v. Babo für die mir während meiner hiesigen Studien in liebenswürdigster Weise ertheilte Unterweisung meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Juli 1880.